

**NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

Patent Number: JP6150928  
Publication date: 1994-05-31  
Inventor(s): WATANABE SHOICHIRO; others: 01  
Applicant(s):: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP6150928  
Application Number: JP19920299517 19921110  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M4/58 ; H01M4/02 ; H01M10/40  
EC Classification:  
Equivalents: JP3003431B2

**Abstract**

**PURPOSE:**To make a non-aqueous electrolyte secondary battery have high volt age and high energy density and improve its charge and discharge cycle life time characteristic and storage ability by using lithium composite oxide the faces of whose particles are covered by samarium oxide, etc., as a positive electrode active material.

**CONSTITUTION:**Lithium composite oxide  $\text{Li}(1-x)\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )



Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-150928

(43) 公開日 平成6年(1994)5月31日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
4/02	C			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)

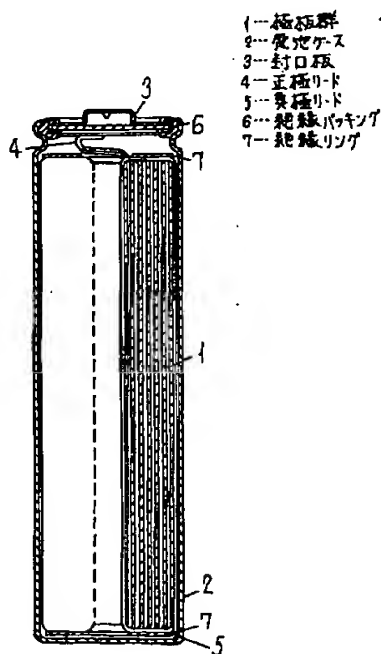
(21) 出願番号	特願平4-299517	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成4年(1992)11月10日	(72) 発明者	渡邊 庄一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	杉本 豊次 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高電圧で高エネルギー密度を有し、かつ充放電サイクル寿命特性および保存特性に優れる非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 サマリウム (Sm) 酸化物あるいは複合酸化物で粒子表面が覆われた  $Li_{1-(1-x)}CoO_2$  ( $x$  は  $0 \leq x < 1$ ) あるいは  $Li_{1-(1-x)}CoMO_2$  (ただし、MはCo以外の遷移金属、 $x$  は  $0 \leq x < 1$  である) からなる正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレート/デインターカレートすることができる炭素材料からなる負極と、非水電解液により構成された非水電解液二次電池。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 サマリウム酸化物または複合酸化物で粒子の表面が覆われたリチウム複合酸化物  $Li_{(1-x)}CoO_2$  ( $x$ は  $0 \leq x < 1$ ) からなる正極と、

リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレート/デインターカレートすることができる炭素材料からなる負極と、非水電解液とより構成した非水電解液二次電池。

【請求項2】  $Sm$ の添加量は、リチウム複合酸化物中の  $Co$  に対しモル比で5%以下である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 サマリウム酸化物または複合酸化物で粒子の表面が覆われたリチウム複合酸化物  $Li_{(1-x)}CoMO_2$  (ただし、 $M$ は  $Co$  以外の遷移金属、 $x$ は  $0 \leq x < 1$ ) からなる正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレート/デインターカレートすることができる炭素材料からなる負極と、非水電解液とより構成した非水電解液二次電池。

【請求項4】  $Co$  以外の遷移金属が、 $Ni$ 、 $Mn$ 、 $Fe$  からなる群のうちのいずれかである請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】  $Sm$ の添加量は、リチウム複合酸化物中の  $Co$  に対しモル比で5%以下である請求項3記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池の、とくに正極に用いるリチウム複合酸化物の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、AV機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化にともない、これらの駆動用電源として高エネルギー密度の二次電池に対する強い要望があり、とくにリチウムを用いた非水電解液二次電池は、高電圧で高エネルギー密度の二次電池として期待されている。この電池の正極に用いる活物質としてリチウムをインターカレート/デインターカレートすることができる層状化合物、たとえば  $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$  (米国特許第4302518号明細書) や  $LiCo_{0.9}Ni_{0.1}O_2$  ( $x \leq 0.27$ ) (特開昭62-264560号公報) などのリチウムの複合酸化物が提案されている。

【0003】 そして、これらのリチウムの複合酸化物を正極活物質として用いることにより、4V級の出力電圧をもった高エネルギー密度の非水電解液二次電池の開発が進められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の非水電解液二次電池では、電解液に使用されているプロピレンカーボネートやジメトキシエタンなどの有機溶媒

2

が高い電圧下で分解されるため、電池の充放電特性が低下するという問題が生じていた。

【0005】 この問題を解決するために、複合酸化物  $LiCoO_2$  のコバルトの一部を他の金属元素で置換するという技術が提案されており、具体的にはコバルトの一部をニッケルで置換する(特開昭63-299056号公報)、鉄で置換する(特開昭63-211564号公報)、あるいはアルミニウム、スズ、インジウムで置換する(特開昭62-90863号公報) というものである。

【0006】 しかし、このような金属元素によってコバルトの一部を置換したリチウムの複合酸化物を正極活物質に用いると、電池としての放電電圧が低くなるため、高電圧、高エネルギー密度の二次電池の実現を困難にしていた。

【0007】 また、 $LiCoO_2$  等のリチウムの複合酸化物を正極活物質に用いた電池では、充電状態で高温に保存した場合、著しく電池容量が低下するという問題があった。

【0008】 これは、正極活物質上での電解液溶媒の分解反応や、正極活物質の結晶破壊に起因していると考えられる。

【0009】 本発明はこのような課題を解決するものであり、高電圧、高エネルギー密度を有し、かつ充放電サイクル寿命特性や保存特性に優れた非水電解液を実現するために、とくに高電圧下における正極活物質上での電解液溶媒の分解反応や、充放電時の結晶崩壊を防止することができる正極活物質を用いた非水電解液二次電池を提供するものである。

30 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために、本発明の非水電解液二次電池は、サマリウム酸化物または複合酸化物で粒子の表面が覆われたリチウム複合酸化物  $Li_{(1-x)}CoO_2$  ( $x$ は  $0 \leq x < 1$ )、あるいは  $Li_{(1-x)}CoMO_2$  (ただし、 $M$ は  $Co$  以外の遷移金属、 $x$ は  $0 \leq x < 1$  である) を活物質とした正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレート/デインターカレートすることができる炭素材料からなる負極と、非水電解液とより構成したものである。

40 【0011】

【作用】 リチウムの複合酸化物の粒子表面上でのサマリウムは、主に酸化サマリウム、あるいはリチウムとサマリウムの複合酸化物として存在し、 $LiCoO_2$  や  $LiCoMO_2$  (ただし、 $M$ は  $Co$  以外の遷移金属) の表面を被覆している。

【0012】 この被覆により、正極活物質粒子表面と電解液との直接的な反応を抑制し、正極活物質上での電解液溶媒の分解反応を防止することができる。

50 【0013】 したがって、このようなリチウムの複合酸化物を正極活物質に用いることにより、電解液溶媒の分

3

解反応を抑制することができ、充放電サイクル寿命特性や保存特性を向上させることができる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0015】本発明の非水電解液二次電池の正極活物質であるリチウムの複合酸化物を以下のようにして作製した。

\*

正極活物質	A	B	C	D	E	F
S <sub>m</sub> 量(モル%)	0	0.5	1.0	3.0	5.0	8.0

【0018】ついで、これらの混合物を空気中において、900℃で5時間焼成し、6種類の正極活物質A～Fを得た。

【0019】次に、このようにして得られた正極活物質100重量部と、アセチレンブラック4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合して正極合剤とし、これをカルボキシリメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。

【0020】このペーストをアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して正極板A～Fとした。

【0021】また、負極板は次のようにして作製した。コークスを焼成した炭素材100重量部に、フッ素樹脂系結着剤10重量部を混合し、カルボキシリメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。

【0022】このペーストを銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して負極板とした。これらの正極板と負極板とポリプロピレン製のセパレータおよび非水電解液を用いて、図1に示すような密閉型非水電解液二次電池を構成し、それぞれを電池A～Fとした。

【0023】ここで、前記非水電解液は炭酸プロピレンと炭酸エチレンとの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウム1モル/1の割合で溶解したものをを用いた。

【0024】図1において、正極板と負極板はセパレータを介して渦巻状に巻回されて極板群1とされ、この正極群1は耐有機電解液性のステンレス鋼板からなる電池ケース2内に収納されている。

【0025】この電池ケース2の上部は、安全弁を備えた封口板3で封口されている。また、正極からは正極リード4が引き出されて封口板3に電気的に接続されており、負極からは負極リード5が引き出されて電池ケース2と電気的に接続されている。

【0026】さらに、電池ケース2と封口板3との間には絶縁パッキング6が配され、極板群1の上下面には絶縁リング7が配されている。

【0027】次に、これらの電池を用いて、充放電サイクル寿命試験と高温での充電保存試験を行った。

【0028】定電流充放電サイクル寿命試験は、充電を

4

\*【0016】炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)と炭酸コバルト(CoCO<sub>3</sub>)を原子比で1:1になるように混合したものに、酸化サマリウム(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を炭酸コバルト中のCoに対して(表1)に示すようなモル%の割合で添加した。

【0017】

【表1】

電流100mAで電圧4.1Vまで行い、放電を電流100mAで終止電圧3.0Vまで行って1サイクルとした。

【0029】高温での充電保存試験は、上記の充放電サイクルを10サイクル繰り返した後、電池を60℃において充電状態で20日間保存して行った。

【0030】電池A～Fの充放電サイクル寿命試験における充放電サイクル数と放電容量との関係を図2に示す。

【0031】また、高温での充電保存試験後における電池の容量保持率〔(保存後の容量/保存前の容量)×100〕を図3に示す。

【0032】図3からわかるように、サマリウム(Sm)を一切含有していない電池Aでは、充放電にともなう容量の低下が大きく、300サイクル経過後には、初期の容量の半分になった。

【0033】これに対して、サマリウムを含有した電池B～Fでは、サマリウムの量が増加するにしたがい、いくらか電池の初期容量は低下するが、充放電サイクルにともなう容量の低下は著しく抑制された。

【0034】そして、サマリウムをリチウム複合酸化物中のコバルトに対して1～5モル%含んだ電池C～Fでは、300サイクル経過後においても電池容量を初期容量の80%以上と高く維持することができた。

【0035】しかし、サマリウムをコバルトに対し8モル%含有した電池Fでは、サマリウムによるLiCoO<sub>2</sub>の表面被覆率が大きくなり過ぎるため、活物質反応が極度に抑えられるため電池の容量は初期からかなり低下したものとなった。

【0036】また、図3からわかるように、サマリウムを含有していない電池Aでは、高温保存後の電池の容量保持率が52%であったのに対し、サマリウムをコバルトに対して1モル%以上含有した電池C～Fでは、容量維持率が85%以上まで向上した。

【0037】しかし、サマリウムをこれ以上添加しても高温保存後の電池の容量維持率は、ほとんど変わらな

50 った。

5

【0038】これらの結果から、サマリウム（Sm）の添加量はコバルトに対して5モル%以下であることが好ましい。

【0039】なお、本実施例では、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を用いたが、この他にCoの一部を遷移金属であるNi、Fe、Mnのうちのいずれかで置換したLiの複合酸化物であっても、同様の効果が得られた。

【0040】また、本実施例では、正極活物質合成時の出発材料として、リチウムおよびコバルトの炭酸塩である炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）と炭酸コバルト（ $\text{CoCO}_3$ ）を用いたが、この他に、リチウムおよびコバルトの酸化物、またはこれらの水酸化物や酢酸塩であっても良い。

【0041】また、本実施例では、負極構成材料として活物質であるリチウムをインターカレート／デインターカレートすることができる炭素材を用いたが、この他にそれ自身が活物質をなすリチウム金属やリチウム合金であっても良い。

【0042】さらに電解液も、炭酸プロピレンと炭酸エチレンの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを溶解したものを用いたが、他の有機溶媒にリチウム塩を溶質として溶解したものでも良い。

【0043】

6

【発明の効果】以上のように、本発明の非水電解液では、サマリウム（Sm）の酸化物あるいは複合酸化物で表面が覆われた $\text{Li}_{1-(1-x)}\text{CoO}_2$ （ $x$ は $0 \leq x < 1$ ）、あるいは $\text{Li}_{1-(1-x)}\text{CoMO}_2$ （ただし、MはCo以外の遷移金属、 $x$ は $0 \leq x < 1$ ）からなるリチウム複合酸化物を正極に用いているので、高電圧下における正極活物質上での電解液の分解反応や正極活物質の結晶崩壊を防止することができ、電池として充放電サイクル寿命特性および保存特性を向上させることができる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池を示す図

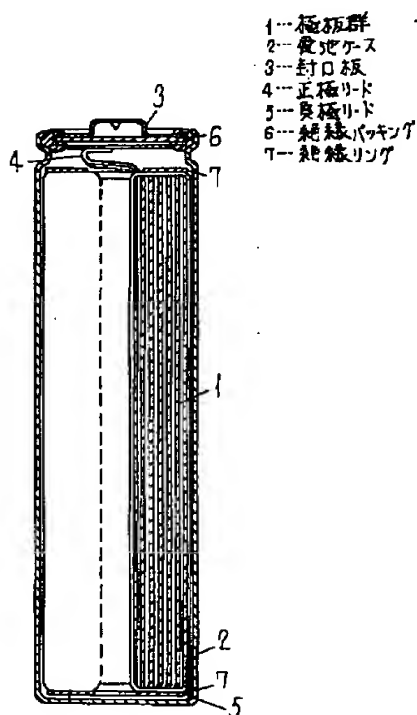
【図2】充放電サイクル数と放電容量との関係を示す図

【図3】高温保存試験後のサマリウム添加量と電池容量保持率との関係を示す図

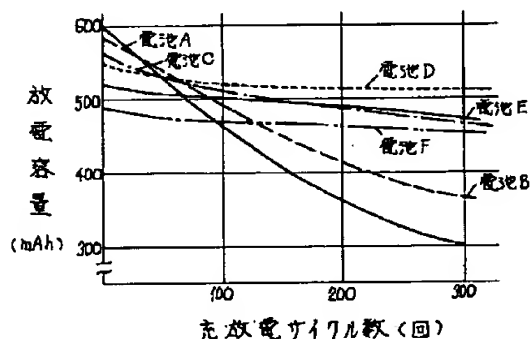
【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 電池ケース
- 3 封口板
- 4 正極リード
- 5 負極リード
- 6 絶縁パッキング
- 7 絶縁リング

【図1】



【図2】



【図3】

